

氏 名	わたり 宣 高 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 165 号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	促進輸送膜によるガス分離に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 寺 本 正 明 教 授 川 端 成 彬 教 授 木 原 壯 林

論 文 内 容 の 要 旨

高分子膜におけるガスの透過機構は溶解拡散機構に基づいているが、高分子膜内へのガスの溶解度、膜中での拡散係数はガスの種類によってあまり変化しないため、特定のガスを高選択的に透過させる高分子膜の作製は一般に困難である。

ところで、特定の透過物質と可逆的、選択的に反応する物質、すなわちキャリアーを組み込んだ分離膜では、溶解拡散機構による透過に加えて特定の透過物質はキャリアーとの反応生成物（錯体）として透過するので、キャリアーと反応しない成分と比較して高い透過速度が得られ、従って既往の高分子膜と比較して格段に高い選択性が発現する。このように、キャリアーを用いることにより透過速度を促進させる機能を有する膜は促進輸送膜と呼ばれている。

促進輸送膜の透過特性は、透過物質とキャリアーとの反応特性、キャリアーを保持する膜の特性などに依存するが、これらについて理論、実験両面にわたって系統的になされた研究は見当たらない。促進輸送膜には、固定キャリアー膜と移動キャリアー膜があるが、本研究では高透過選択性が得られる移動キャリアー膜に着目し、工業的ならびに地球環境保護の観点から重要な分離対象である CO_2 の促進輸送を例にとり、種々のアミンをキャリアーとする CO_2 の促進輸送特性とキャリアーの反応特性および膜特性の関係について検討し、高性能な促進輸送膜の設計指針を明かにしている。

本論文は、第 1 章～第 6 章より構成されている。

第 1 章は序章であり、促進輸送膜の分類とその特徴などについて述べ、促進輸送膜によるガス分離、特に CO_2 の分離に関する既往の研究を概観して問題点を抽出した上で、本論文の位置づけを行い、論文の構成について記述している。

第 2 章では、 CO_2 の移動キャリアーとしてアミンを用い、これらの水溶液を多孔質膜の細孔内に保持して調製される移動キャリアー膜を通しての CO_2 の促進輸送速度の解析を行っている。すなわち、 CO_2 の促進輸送速度に対する精度の高い解を導き、 CO_2 透過速度に対する CO_2 分圧、キャリアー濃度、キャリアーの反応特性（反応速度、平衡定数）、膜への溶質の溶解度、拡散係数、膜厚、膜の細孔の屈曲係数、多孔度などの諸因子の影響を定式化している。この章で得られた促進輸送速度の解析法は、第 4 章、第 5 章での CO_2 の促進輸送実験結果の解析に用いられている。

第 3 章では、促進輸送速度の実験結果の解析に不可欠な、 CO_2 とアミンとの反応の速度定数の測定を行っている。すなわち、これまで CO_2 の促進輸送の基礎研究でキャリアーとして多用されてきたプロトン化エチレンジアミンと CO_2 との反応速度定数を、反応を伴う物質移動理論に基づいて決定し、その値が

プロトン化していないエチレンジアミンとCO₂の反応速度定数の約1/10であることを見出すとともに、プロトン化エチレンジアミンをキャリアとするCO₂の促進輸送速度のシミュレーションに関する既往の研究の誤りを指摘している。

第4章では、種々の第1アミン、第2アミン、第3アミンをキャリアとするCO₂の促進輸送によるCO₂とCH₄の分離を試み、CO₂の透過速度をCO₂とアミンの反応特性に基づいて論じ、特に平衡定数が重要な因子であること、用いたアミンの中でプロトン化エチレンジアミンが高透過速度を得る上で最も有効であること、高透過速度を得るためにキャリアが備えるべき反応特性、最適な透過温度などを促進輸送モデルに基づいて明かにしている。

第5章では、アミン水溶液を保持する多孔質膜（支持膜）の特性がCO₂の促進輸送速度に与える影響について論じている。すなわち、種々の材質よりなる多孔質膜を支持膜として用い、モノエタノールアミンをキャリアとしてCO₂/CH₄系の透過実験を行い、支持膜の多孔度、屈曲係数、膜厚がCO₂透過性に与える影響を検討している。膜厚が薄くなると両ガスの透過流束は増加するが、CO₂の促進輸送効果が低下するためにCH₄に対するCO₂の透過選択性が減少することを実験、理論両面から明らかにしている。

第6章は本研究の成果の総括である。

論文審査の結果の要旨

以上のように、本論文は各種アミンをキャリアとするCO₂の促進輸送におけるCO₂の透過速度および選択性を、実験、解析の両面にわたって系統的に明らかにすることに成功している。

本研究で展開された促進輸送速度の解析と実験的検証により、キャリアの特性、キャリアを保持する支持膜の特性とCO₂透過特性の関係が学理的に解明され、従って、膜分離条件や分離目的に応じて高性能な促進輸送膜を構築するための最適なキャリアおよび支持膜の選定指針、操作条件設定指針が確立されたと言える。また、ここで得られた知見や解析手法は、CO₂/アミン系の促進輸送のみならず、工業的に重要な他の促進輸送系によるガス分離にも適用可能である。

本論文の内容は、レフェリー制度を有する以下の学術雑誌に掲載されている。

1. M. Teramoto, K. Nakai, N. Ohnishi, Q. Huang, T. Watari, H. Matsuyama, Facilitated transport of carbon dioxide through supported liquid membranes of aqueous amine solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 538 (1996)
2. M. Teramoto, R. Nakatani, Q. Huang, T. Watari, Measurement of rate constant of reaction between carbon dioxide and monoprotonated ethylenediamine by chemical absorption method, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 176 (1997)
3. M. Teramoto, Q. Huang, T. Watari, Y. Tokunaga, R. Nakatani, T. Maeda, H. Matsuyama, Facilitated transport of CO₂ through supported liquid membranes of various amine solutions -Effects of rate and equilibrium of reaction between CO₂ and amine-, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 328 (1997)
4. 亘 高志, 黄 慶発, 寺本正明, アミン含浸液膜によるCO₂の促進輸送に対する支持膜の特性の影響, *化学工学論文集*, 24, 155 (1998)